

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月30日

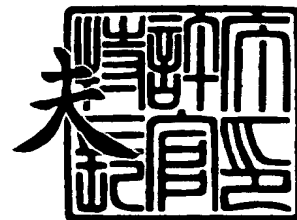
出願番号
Application Number: 特願2002-253523
[ST. 10/C]: [JP2002-253523]

出願人
Applicant(s): 戸田工業株式会社

2003年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3075544

【書類名】 特許願

【整理番号】 F1230

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

 【氏名】 林 一之

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

 【氏名】 森井 弘子

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

 【氏名】 下畑 祐介

【特許出願人】

 【識別番号】 000166443

 【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

 【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001029

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 路面標示材料用着色材及び該路面標示材料用着色材を用いた路面標示材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機粒子の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該糊剤被覆に有機顔料が付着している複合粒子粉末からなることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 2】 請求項 1 記載の無機粒子が、屈折率 2.0 以上の白色顔料及び／又は屈折率 2.0 未満の体質顔料からなることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 3】 請求項 1 記載の無機粒子が、酸化チタン粒子であることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の無機粒子の粒子表面が、あらかじめアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の複合粒子の平均粒子径が 0.01～10.0 μm であることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の有機顔料が黄色系有機顔料、橙色系有機顔料及び赤色系有機顔料から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする黄色系路面標示材料用着色材。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の複合粒子の粒子表面が、脂肪酸、脂肪酸金属塩又はカップリング剤によって被覆されていることを特徴とする路面標示材料用着色材。

【請求項 8】 結着剤樹脂、着色材、充填材等からなる路面標示塗料であって、前記着色材として、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の路面標示材料用着色材を用いることを特徴とする路面標示材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、有害な元素を含有しないとともに、着色力、隠蔽力、耐光性及び耐熱性に優れ、且つ、着色材表面の表面活性が抑制された路面標示材料用着色材及び経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れた該着色材を配合してなる路面標示材料に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来、交通法規の遵守及び交通事故の防止・減少を図ることを目的に、区画線及び道路標示等に、白や黄色の路面標示用材料が用いられている。

【0003】

一方、近年では、種々の文字や複雑なマークを路面標示として用いることも多くなっており、スクールゾーンや自転車道などに、緑色やレンガ色などの色相の路面標示材料が使用されている他、コミュニティ広場や買い物道路、ジョギングコース、サイクリングロード、遊歩道、公園等に、環境美化やPR効果を期待して、デザイン化されたカラーマークの要望も多く出されている。

【0004】

路面標示材料は、JIS K 5665により、ペイント式常温用（１種）、ペイント式加熱用（２種）、熔融式（３種）に分類されている他、上記カラーマークに対応して、貼り付け式路面標示材料（加熱接着タイプ、常温接着タイプ）がある。

【0005】

路面標示材料は、上記いずれの場合も、屋外において長期に亘って用いられることから、敷設後の経時変化に伴う色相変化が少ないことが要求される。色相変化を引き起こす要因としては、紫外線や酸性雨等による着色顔料の変色及び樹脂の劣化、着色顔料の表面活性による樹脂の劣化等が知られており、路面標示材料に用いられる着色材には、高い耐候性と低い表面活性度が必要とされている。

【0006】

また、上記路面標示材料のうち、熔融式（３種）の場合、200℃前後の高温で加熱熔融させて用いるため、この用途に用いられる着色材には、高温の加熱に

よって変色しない耐熱性が求められている。

【0007】

更に、アスファルトやコンクリート等の路面を隠蔽し、目的とする色相を発現させるため、路面標示材料に用いられる着色材には、隠蔽力及び着色力に優れていることが求められている。

【0008】

路面標示材料の中でも、道路標示における「黄色」は、その目的が交通上の「規制」、「警戒」を表わす色として、道路利用者にとっては大きな意味を持っており、「道路標示黄色」として、警察庁より色相が統一されている。

【0009】

黄色の路面標示材料は、白色の路面標示材料に比べて反射性が劣るため、殊に夜間、ヘッドライトや街灯の照明（水銀灯やナトリウム灯）程度の光量しか得られない場合には、昼間に比べて視認性が著しく低下することが知られている。そのため、黄色の路面標示材料用着色材に要求される特性としては、前述の長期に亘る屋外での使用及び高温での溶融によっても変色せず、色相が「道路標示黄色」から外れないことに加えて、夜間反射性に優れることが求められている。

【0010】

現在、黄色の路面標示材料用顔料としては、耐熱性、耐候性が優れると共に、鮮明な色相が得られることから、黄鉛が主に用いられているが、黄鉛は、クロムや鉛等の重金属を含有しており、衛生面、安全性面及び環境汚染防止の観点から、代替となる黄色顔料が望まれている。

【0011】

黄鉛以外の路面標示材料用黄色顔料としては、チタンイエロー、含水酸化鉄、バナジウム酸ビスマス等の無機顔料及びアゾ系、イソインドリノン系、アンスラキノ系等の黄色系有機顔料が知られている。

【0012】

しかしながら、前記無機顔料は、耐熱性及び耐候性は優れているが、着色力が小さいと共に、鮮明な色相が得られにくく、一方、前記有機顔料は、色相は鮮明であるが、隠蔽力が小さく、耐熱性及び耐光性が劣ることから、いずれにしても

、黄鉛代替として満足のできる特性を得ることは困難であった。更に、これらを着色材として用いた路面標示材料は、夜間視認性に劣ることが知られている。

【 0 0 1 3 】

これまでに、黄鉛代替の黄色顔料として、環境汚染等の問題がなく、耐候性、耐熱性、更には夜間視認性等を改善することを目的として、無機顔料と有機顔料とを組み合わせる技術が試みられている（特開平 4 - 1 3 2 7 7 0 号公報、特開平 7 - 3 3 1 1 1 3 号公報、特開平 8 - 2 0 9 0 3 0 号公報、特開平 9 - 1 0 0 4 2 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 5 0 公報等）。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れた路面標示材料を得ることのできる路面標示材料用着色材は、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【 0 0 1 5 】

即ち、前出特開平 4 - 1 3 2 7 7 0 号公報及び特開平 9 - 1 0 0 4 2 0 号公報に記載の方法は、無機顔料の存在下で有機顔料を析出させる方法であるため、後出比較例に示す通り、有機顔料の付着強度が十分ではなく、また、着色材の表面活性度が高いため、これを用いて得られた路面標示材料の経時に伴う色相の変化は大きいものとなる。

【 0 0 1 6 】

また、前出特開平 7 - 3 3 1 1 1 3 号公報に記載の方法は、有機顔料と屈折率 2 . 2 以上の無機顔料及びカップリング剤を混合機に入れ、攪拌混合することにより無機顔料表面に有機顔料を付着させるものであるが、後出比較例に示す通り、無機粒子の粒子表面に形成した糊剤の被覆層を介して有機顔料を付着させた本発明の路面標示材料用着色材と比べて有機顔料の付着強度が十分とはいえないものであり、これを用いて得られた路面標示材料は、十分な耐アルカリ性、耐摩耗性、耐老化性を有さない。

【 0 0 1 7 】

また、前出特開平 8 - 2 0 9 0 3 0 号公報及び特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 5 0 公

報に記載の方法は、粘結樹脂、着色剤、充填剤からなる黄色系の加熱溶融型道路標示塗料であって、前記着色剤として有機顔料と無機顔料とを含む顔料組成物を用いているが、着色材の表面活性度については考慮されておらず、従って、これを用いて得られた路面標示材料の経時に伴う色相の変化は大きいものとなる。

【0 0 1 8】

なお、特願 2 0 0 1 - 2 6 2 2 9 7 号公報には、白色無機粒子の粒子表面に糊剤を介して有機顔料が付着している複合粒子粉末が記載されているが、白色無機粒子の粒子表面からの有機顔料の脱離の抑制を目的としており、表面活性度についての考慮はなされていない。

【0 0 1 9】

そこで、本発明は、経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れた路面標示材料を得ることのできる路面標示材料用着色材を提供することを技術的課題とする。

【0 0 2 0】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0 0 2 1】

即ち、本発明は、無機粒子の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該糊剤被覆に有機顔料が付着している複合粒子粉末からなることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 1）。

【0 0 2 2】

また、本発明は、本発明 1 の無機粒子が、屈折率 2. 0 以上の白色顔料及び／又は屈折率 2. 0 未満の体質顔料からなることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 2）。

【0 0 2 3】

また、本発明は、本発明 1 の無機粒子が、酸化チタン粒子であることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 3）。

【0 0 2 4】

また、本発明は、本発明 1 乃至本発明 3 の無機粒子の粒子表面が、あらかじめ

アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物によって被覆されていることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 4）。

【0025】

また、本発明は、本発明 1 乃至本発明 4 のいずれかの複合粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 5）。

【0026】

また、本発明は、本発明 1 乃至本発明 5 のいずれかの有機顔料が黄色系有機顔料、橙色系有機顔料及び赤色系有機顔料から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする黄色系路面標示材料用着色材である（本発明 6）。

【0027】

また、本発明は、本発明 1 乃至本発明 6 のいずれかの複合粒子の粒子表面が、脂肪酸、脂肪酸金属塩又はカップリング剤によって被覆されていることを特徴とする路面標示材料用着色材である（本発明 7）。

【0028】

また、本発明は、結着剤樹脂、着色材、充填材等からなる路面標示塗料であって、前記着色材として、本発明 1 乃至本発明 7 のいずれかの路面標示材料用着色材を用いることを特徴とする路面標示材料である（本発明 8）。

【0029】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0030】

先ず、本発明に係る路面標示材料用着色材について述べる。

【0031】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、芯粒子である無機粒子の粒子表面に糊剤が被覆されており、該糊剤被覆に有機顔料が付着している複合粒子粉末からなる。

【0032】

なお、本発明に係る路面標示材料用着色材は、目的とする色相を得るために、

芯粒子である無機粒子の粒子表面に有機顔料からなる有色付着層を複数設けても良い。例えば、無機粒子の粒子表面が糊剤で被覆され、該被覆糊剤に有機顔料が付着している有色付着層（以下、「第一有色付着層」という）が形成され（以下、第一有色付着層が形成されている無機粒子を「中間粒子」という）、更に、第一有色付着層の表面に糊剤が被覆され、当該被覆糊剤に有機顔料が付着している有色付着層（以下、「第二有色付着層」という）が形成されている形態をいう。必要に応じて、同様にして、更に、有色付着層を形成してもよい。（以下、二層以上の有色付着層を形成した複合粒子粉末を「複数の有色付着層を有する複合粒子粉末」という。）

【0033】

本発明における無機粒子としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化亜鉛等の白色顔料、シリカ微粒子（シリカ粉、ホワイトカーボン、微粉ケイ酸、珪藻土等）、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、タルク及び透明性酸化チタン等の体質顔料、チタンイエロー、ヘマタイト、含水酸化鉄等の無機顔料が挙げられる。これらは、単独で用いても、混合して用いてもよい。得られる路面標示材料の隠蔽率及び再帰反射性を考慮すれば、無機粒子としては、二酸化チタンが最も好ましい。

【0034】

無機粒子の粒子形状は、球状、粒状、多面体状、針状、紡錘状、米粒状、フレーク状、鱗片状及び板状等のいずれの形状であってもよい。

【0035】

無機粒子粉末の粒子サイズは、平均粒子径 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ が好ましい。平均粒子径が $10.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、得られる路面標示材料用着色材が粗大粒子となり、着色力が低下するため好ましくない。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすくなるため、無機粒子の粒子表面への糊剤による均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。より好ましくは $0.02 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 、更により好ましくは $0.03 \sim 9.0 \mu\text{m}$ である。

【0036】

本発明における無機粒子粉末のBET比表面積値は $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。BET比表面積値が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、無機粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られる路面標示材料用着色材は粗大粒子となり着色力が低下する。得られる路面標示材料用着色材の着色力を考慮すると、BET比表面積値は、より好ましくは $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更により好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。無機粒子の粒子表面への糊剤による均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理を考慮すると、その上限値は $500\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0037】

本発明における無機粒子粉末の屈折率は、目的とする路面標示材料用着色材の用途に応じて適宜選択すればよい。得られる路面標示材料用着色材の発色性と再帰反射性を考慮すれば、屈折率が2.0以上の白色顔料と屈折率が2.0未満の体質顔料とを混合して用いることが好ましい。また、殊に、高い再帰反射性を必要とする路面標示材料を得るためには、無機粒子粉末の屈折率は高い方が好ましく、その場合、2.0以上が好ましく、より好ましくは2.2以上である。

【0038】

本発明における無機粒子粉末の色相は、目的とする路面標示材料用着色材の色相に応じて適宜選択すればよいが、 L^* 値は30.0以上が好ましく、 C^* 値は70.0以下が好ましい。得られる路面標示材料の夜間における視認性を考慮すれば、 L^* 値は50.0以上がより好ましく、更により好ましくは60.0以上であり、最も好ましくは70.0以上である。調色性を考慮すれば、 C^* 値は20.0以下がより好ましく、更により好ましくは15.0以下、最も好ましくは10.0以下である。

【0039】

本発明における無機粒子粉末の隠蔽力は、目的とする路面標示材料用着色材の用途に応じて適宜選択すればよいが、微妙な色相や付着する有機顔料の原色により近い色相を必要とする用途の場合、 $400\text{ cm}^2/\text{g}$ 未満が好ましく、より好ましくは $300\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $200\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

高い隠蔽力が必要な用途の場合、 $400\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $800\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上である。

【0040】

本発明における無機粒子粉末の耐光性は、後述する評価方法により、 ΔE^* 値の下限值は通常5.0を超え、上限値は12.0、好ましくは11.0、より好ましくは10.0である。

【0041】

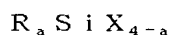
本発明における糊剤としては、無機粒子の粒子表面へ有機顔料を付着できるものであれば何を用いてもよく、好ましくはアルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、ポリシロキサン等の有機ケイ素化合物、シラン系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系の各種カップリング剤、オリゴマー又は高分子化合物の一種又は二種以上である。無機粒子の粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すれば、より好ましくはアルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、ポリシロキサン等の有機ケイ素化合物、シラン系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系の各種カップリング剤である。更により好ましくはアルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、ポリシロキサン等の有機ケイ素化合物である。

【0042】

本発明における有機ケイ素化合物としては、化1で表わされるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物、化2で表わされるポリシロキサン、化3で表わされる変成ポリシロキサン、化4で表わされる末端変成ポリシロキサン並びに化5で表されるフルオロアルキルシラン又はこれらの混合物を用いることができる。

【0043】

【化1】



R: $-C_6H_5$, $-(CH_3)_2CHCH_2$, $-n-C_mH_{2m+1}$

X: $-OCH_3$, $-OC_2H_5$

m: 1~18の整数

a: 0~3の整数

【0044】

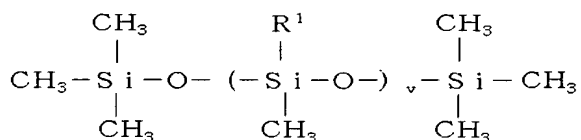
アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0045】

無機粒子の粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物がより好ましく、最も好ましくはメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物である。

【0046】

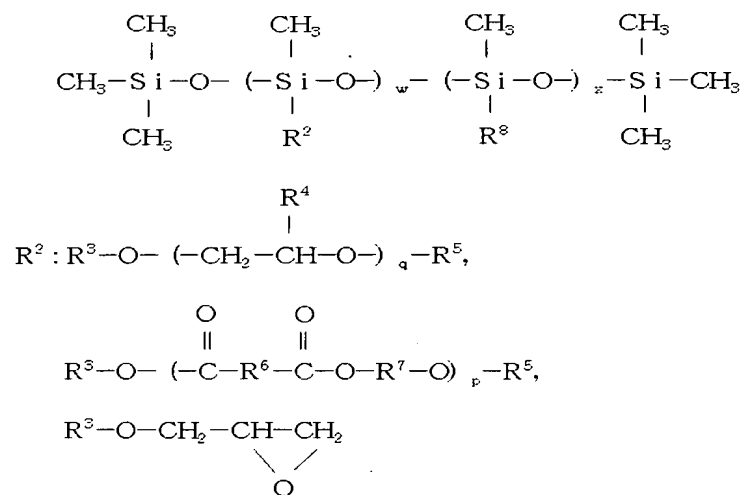
【化2】



R¹: H, CH₃ v: 15~450

【0047】

【化 3】



$\text{R}^3, \text{R}^6, \text{R}^7 : -(\text{CH}_2)_1 -$

(R^3, R^6 及び R^7 は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^4, \text{R}^8 : -(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$

$\text{R}^5 : \text{OH}, \text{COOH}, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}=\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$

$l : 1 \sim 15$

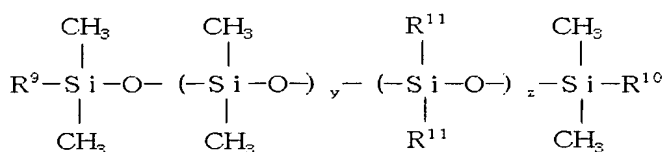
$m, n : 0 \sim 15$

$w : 1 \sim 50$

$x : 1 \sim 300$

【0048】

【化 4】



$\text{R}^9, \text{R}^{10}: -\text{OH}, \text{R}^{12}\text{OH}, \text{R}^{13}\text{COOH}$

(R^9 及び R^{10} は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^{11}: -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13}: -(\text{CH}_2)_p-$

$p: 1 \sim 15$

$y: 1 \sim 200$

$z: 0 \sim 100$

【0049】

無機粒子の粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、メチルハイドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0050】

フルオロアルキルシランとしては、具体的には、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0051】

無機粒子の粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が好ましく、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が最も好ましい。

【0052】

【化5】



R^{14} : $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$

m : 0~15

n : 1~3

【0053】

カップリング剤のうち、シラン系カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0054】

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル・アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェイト）チタネート、テトラ（2-2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスフェイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。

【0055】

アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロポキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0056】

ジルコネート系カップリング剤としては、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0057】

オリゴマーとしては、分子量300以上、10,000未満のものが好ましく、高分子化合物としては、分子量10,000以上、100,000程度のものが好ましい。無機粒子への均一な被覆処理を考慮すれば、液状、もしくは、水又は各種溶剤に可溶なオリゴマー又は高分子化合物が好ましい。

【0058】

糊剤の被覆量は、糊剤被覆無機粒子粉末に対してC換算で0.01～15.0重量%が好ましい。0.01重量%未満の場合には、無機粒子粉末100重量部に対して1重量部以上の有機顔料を付着させることが困難であるとともに、表面活性度を所望の値にまで低減することが困難となる。15.0重量%までの糊剤の被覆によって無機粒子粉末100重量部に対して有機顔料を1～500重量部付着させることができるため、必要以上に被覆する意味がない。より好ましくは0.02～12.5重量%、最も好ましくは0.03～10.0重量%である。

【0059】

本発明における有機顔料としては、一般に塗料及び樹脂組成物の着色剤として用いられている赤色系有機顔料、青色系有機顔料、黄色系有機顔料、緑色系有機顔料、橙色系有機顔料、褐色系有機顔料及び紫色系有機顔料等の各種有機顔料を使用することができる。

【0060】

殊に、黄鉛代替を目的とした黄色系路面標示材料用着色材（本発明6）の場合には、「道路標示黄色」の色相に調色するため、黄色系有機顔料、橙色系有機顔料及び赤色系有機顔料から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0061】

各種有機顔料の中で、赤色系有機顔料としては、キナクリドンレッド等のキナクリドン顔料、パーマネントカーミン、パーマネントレッド等のアゾ系顔料、縮合アゾレッド等の縮合アゾ顔料及びペリレンレッド等のペリレン顔料を用いることができる。青色系有機顔料としては、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー等のフタロシアニン系顔料及びアルカリブルーを用いることができる。黄色系有機顔料としては、ハンザエロー等のモノアゾ系顔料、ベンジジンエロー、パーマネントエロー等のジスアゾ系顔料及び縮合アゾイエロー等の縮合アゾ顔料を用いることができる。緑色系有機顔料としては、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料を用いることができる。橙色系有機顔料としては、パーマネントオレンジ、リソールファストオレンジ、バルカンファストオレンジ等のアゾ系顔料を用いることができる。褐色系有機顔料としては、パーマネントブラウン、パラブラウン等のアゾ系顔料を用いることができる。紫色系有機顔料としては、ファストバイオレット等のアゾ系顔料を用いることができる。

【0 0 6 2】

なお、要求される色相に応じて前記各有機顔料を混合して用いてもよい。また、求められる色相及び特性等に応じて同系色の色であっても二種以上を用いてもよい。

【0 0 6 3】

なお、複数の有色付着層を有する路面標示材料用着色材において、第一有色付着層に付着させる有機顔料と第二有色被覆層以降に付着させる有機顔料は同一であっても、同色で異種類の有機顔料、異色の有機顔料でもいずれでもよい。

【0 0 6 4】

全有機顔料の付着量は、無機粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 5 0 0 重量部が好ましい。1 重量部未満の場合には、無機粒子の粒子表面に付着する有機顔料が少なすぎるため、本発明の目的とする着色力の大きい路面標示材料用着色材を得ることが困難となる。5 0 0 重量部を超える場合には、有機顔料の付着量が多いため有機顔料が脱離しやすくなり、その結果、路面標示材料中における分散性が低下し、均一な色相を得ることが困難となる。より好ましくは 5 ～ 4 0 0 重量

部であり、更により好ましくは 1 0 ～ 3 0 0 重量部である。

【 0 0 6 5 】

複数の有色付着層を有する路面標示材料用着色材においては、各有色付着層における有機顔料の付着量は、所望の色相及び特性に応じて前記有機顔料全体での付着量の上限値を超えない範囲で適量を付着させればよい。

【 0 0 6 6 】

本発明に係る路面標示材料用着色材の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子である無機粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有している。

【 0 0 6 7 】

即ち、本発明に係る路面標示材料用着色材の平均粒子径は 0 . 0 1 ～ 1 0 . 0 μm が好ましい。路面標示材料用着色材の平均粒子径が 1 0 . 0 μm を超える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、着色力が低下する場合がある。平均粒子径が 0 . 0 1 μm 未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすくなるため、路面標示材料中における分散が困難となる場合がある。より好ましくは 0 . 0 2 ～ 9 . 5 μm 、更により好ましくは 0 . 0 3 ～ 9 . 0 μm である。

【 0 0 6 8 】

本発明に係る路面標示材料用着色材の B E T 比表面積値は 0 . 5 ～ 5 0 0 m^2/g が好ましい。B E T 比表面積値が 0 . 5 m^2/g 未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、着色力が低下する場合がある。より好ましくは 1 . 0 ～ 4 0 0 m^2/g 、更により好ましくは 1 . 5 ～ 3 0 0 m^2/g である。

【 0 0 6 9 】

本発明に係る路面標示材料用着色材の明度は、目的とする路面標示材料用着色材の色相によって大きく異なるため、一概には限定できないが、明度の高いものほど夜間における視認性に優れるため、殊に、黄色系路面標示材料の場合、 L^* 値は 4 0 . 0 以上が好ましく、より好ましくは 5 0 . 0 以上、更により好ましくは 6 0 . 0 以上である。

【0070】

本発明に係る路面標示材料用着色材の着色力は、後述する評価方法において、110%以上が好ましく、より好ましくは115%以上、更により好ましくは120%以上である。

【0071】

本発明に係る路面標示材料用着色材の隠蔽力は、 $200\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。得られる路面標示材料の隠蔽率を考慮すれば、 $400\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、更により好ましくは $600\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $800\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上である。

【0072】

本発明に係る路面標示材料用着色材の表面活性度は、後述する評価方法において、2%以下が好ましく、より好ましくは1.5%以下である。表面活性度が2.0%を超える場合には、路面標示材料用着色材の表面活性が高すぎるため、路面標示材料に含有されている樹脂を劣化させ、路面標示材料の色相を変化させたり、強度の低下を引き起こしたりする。

【0073】

本発明に係る路面標示材料用着色材の耐熱性は、後述する評価方法において、 180°C 以上が好ましい。殊に、JIS K 5665（3種）に規定されている熔融式の路面標示塗料に用いられる場合には、 190°C 以上が好ましく、より好ましくは 200°C 以上、更により好ましくは 210°C 以上である。この場合、耐熱温度が 190°C 未満の場合には、加熱熔融中に塗料が変色してしまう場合がある。

【0074】

本発明に係る路面標示材料用着色材の耐光性は、後述する評価方法において、 ΔE^* 値で5.0以下が好ましく、より好ましくは4.0以下である。耐光性が ΔE^* 値で5.0を超える場合には、路面標示材料用着色材が紫外線等によって変色しやすく、これを用いて得られた路面標示材料は、敷設後の経時変化に伴う色相変化が大きくなるため好ましくない。

【0075】

本発明に係る路面標示材料用着色材の有機顔料の脱離率は20%以下が好ましく、より好ましくは15%以下である。有機顔料の脱離率が20%を超える場合には、脱離した有機顔料により塗料中での均一な分散が阻害される場合があるとともに、脱離した部分の無機粒子の色相が粒子表面に現れるため、均一且つ目的とする色相を得ることが困難となる。

【0076】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、必要により、無機粒子の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよく、中間被覆物で被覆しない場合に比べ、無機粒子の粒子表面からの有機顔料の脱離をより低減することができるとともに、耐熱性及び耐光性が向上する。また、これを着色材として用いることにより、より優れた耐摩耗性を有する路面標示材料を得ることができる。

【0077】

中間被覆物による被覆量は、中間被覆物が被覆された無機粒子粉末に対してAl換算、SiO₂換算又はAl換算量とSiO₂換算量との総和で0.01~20重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、有機顔料の脱離率の低減効果及び耐光性向上効果が得られない。0.01~20重量%の被覆量により、有機顔料の脱離率低減効果、耐熱性及び耐光性向上効果が十分に得られるため、20重量%を超えて必要以上に被覆する意味がない。

【0078】

本発明4に係る中間被覆物で被覆されている路面標示材料用着色材は、中間被覆物で被覆されていない本発明に係る路面標示材料用着色材の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値、明度、着色力、隠蔽力及び表面活性度を有している。また、有機顔料の脱離率は15%以下が好ましく、より好ましくは10%以下であり、耐光性は、 ΔE^* 値で4.0以下が好ましく、より好ましくは3.0以下である。耐熱性は、中間被覆物で被覆されていない本発明に係る路面標示材料用着色材に比べて5~10℃程度向上する。

【0079】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、必要により、路面標示材料用着色材の粒子表面を、更に、脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤によって被覆しておいてもよく、脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤によって被覆しない場合に比べ、表面活性度を低減できるとともに、これを用いた路面標示材料の耐摩耗性が向上する。

【0080】

本発明における脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸を用いることができ、炭素数12～22のものが好ましい。

【0081】

本発明における脂肪酸金属塩としては、飽和又は不飽和の脂肪酸と金属との塩類を用いることができ、炭素数12～18の脂肪酸とマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム等のアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属及び亜鉛、アルミニウム、銅、鉄、鉛、スズ等の金属との塩類を用いることが好ましい。得られる路面標示材料の耐摩耗性を考慮すれば、ステアリン酸のアルカリ土類金属塩又はステアリン酸亜鉛が好ましい。

【0082】

本発明におけるシランカップリング剤としては、樹脂組成物に一般的に配合されているものを用いることができ、たとえば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β （3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0083】

脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤の被覆量は、脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤被覆路面標示材料用着色材に対してC換算で0.1～10.0重量%が好ましい。0.1重量%未満の場合には、表面活性度をより低減することが困難であるとともに、路面標示材料の耐摩耗性改善効果が得られない。10.0重量%を超える場合には、表面活性度の低減効果及び路面標示材料の耐摩耗性改善効果が飽和するため、必要以上に被覆する意味がない。より好ましくは0.2～7.5重量%、最も好ましくは0.3～5.0重量%である。

【0084】

本発明7に係る路面標示材料用着色材は、本発明1に係る路面標示材料用着色材とはほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値、明度、着色力、隠蔽力、耐熱性、耐光性及び有機顔料の脱離率を有している。また、表面活性度は1.5%以下が好ましく、より好ましくは1.0%以下である。

【0085】

次に、本発明に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料について述べる。

【0086】

本発明に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料のうち、JIS K 5665（1種）に規定されているペイント式常温用路面標示材料の場合、隠蔽率は0.80以上が好ましく、より好ましくは0.85以上であり、耐アルカリ性は4又は5が好ましく、より好ましくは5であり、耐摩耗性は400mg以下が好ましく、より好ましくは350mg以下であり、耐光性は ΔE^* 値で5.0以下が好ましく、より好ましくは4.0以下であり、耐老化性は ΔE^* 値で2.5以下が好ましく、より好ましくは2.0以下である。また、黄色系路面標示材料の場合、再帰反射性は、後述する評価方法により、3又は4が好ましく、より好ましくは4である。

【0087】

また、上記JIS K 5665（1種）に規定されているペイント式常温用

路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された本発明 4 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐光性及び耐摩耗性が向上し、耐光性 ΔE^* 値は 4.0 以下が好ましく、より好ましくは 3.0 以下であり、耐摩耗性は 350 mg 以下が好ましく、より好ましくは 300 mg 以下である。

【0088】

また、上記 J I S K 5665 (1 種) に規定されているペイント式常温用路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として路面標示材料用着色材の粒子表面が脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤によって被覆された本発明 7 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐摩耗性が向上し、耐摩耗性は 300 mg 以下が好ましく、より好ましくは 250 mg 以下である。

【0089】

本発明に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料のうち、J I S K 5665 (2 種) に規定されているペイント式加熱用路面標示材料の場合、隠蔽率は 0.80 以上が好ましく、より好ましくは 0.85 以上であり、耐アルカリ性は 4 又は 5 が好ましく、より好ましくは 5 であり、耐摩耗性は 350 mg 以下が好ましく、より好ましくは 300 mg 以下であり、耐光性 ΔE^* 値は 5.0 以下が好ましく、より好ましくは 4.0 以下であり、耐老化性は ΔE^* 値で 2.5 以下が好ましく、より好ましくは 2.0 以下である。また、黄色系路面標示材料の場合、再帰反射性は、後述する評価方法により、3 又は 4 が好ましく、より好ましくは 4 である。

【0090】

また、上記 J I S K 5665 (2 種) に規定されているペイント式加熱用路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された本発明 4 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐光性及び耐摩耗性が向上し、耐光性 ΔE^* 値は 4.0 以下が好ましく、より好ましくは 3.0 以下であり、耐摩耗性は 300 mg 以下が好ましく、より好ましくは 250 mg 以下である。

【0091】

また、上記 J I S K 5665 (2種) に規定されているペイント式加熱用路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として路面標示材料用着色材の粒子表面が脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤によって被覆された本発明 7 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐摩耗性が向上し、耐摩耗性は 250 mg 以下が好ましく、より好ましくは 200 mg 以下である。

【0092】

本発明に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料のうち、J I S K 5665 (3種) に規定されている熔融式路面標示材料の場合、耐アルカリ性は 4 又は 5 が好ましく、より好ましくは 5 であり、耐摩耗性は 200 mg 以下が好ましく、より好ましくは 180 mg 以下であり、耐光性 ΔE^* 値は 5.0 以下が好ましく、より好ましくは 4.0 以下であり、耐老化性は ΔE^* 値で 2.5 以下が好ましく、より好ましくは 2.0 以下である。また、黄色系路面標示材料の場合、再帰反射性は、後述する評価方法により、3 又は 4 が好ましく、より好ましくは 4 である。

【0093】

また、上記 J I S K 5665 (3種) に規定されている熔融式路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として本発明に係る粒子表面が中間被覆物によって被覆された本発明 4 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐光性及び耐摩耗性が向上し、耐光性 ΔE^* 値は 4.0 以下が好ましく、より好ましくは 3.0 以下であり、耐摩耗性は 180 mg 以下が好ましく、より好ましくは 160 mg 以下である。

【0094】

また、上記 J I S K 5665 (3種) に規定されている熔融式路面標示材料のうち、路面標示材料用着色材として路面標示材料用着色材の粒子表面が脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤によって被覆された本発明 7 に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料の場合には、耐摩耗性が向上し、耐摩耗性は 160 mg 以下が好ましく、より好ましくは 140 mg 以下である。

【0095】

本発明に係る路面標示材料中における路面標示材料用着色材の配合割合は、目的とする路面標示材料の色相に応じて路面標示材料構成基材に対して0.1～60重量%の範囲で使用することができる。殊に、JIS K5665（1種）及びJIS K5665（2種）に規定されているペイント式路面標示材料の場合は、路面標示材料構成基材に対して5～60重量%の範囲で使用することができる、JIS K5665（3種）に規定されている溶融式路面標示材料の場合は、路面標示材料構成基材に対して0.5～30重量%の範囲で使用することができる。

【0096】

路面標示材料構成基材としては、路面標示材料用着色材、樹脂、充填材の他、路面標示材料の種類に応じて必要により、ガラスビーズ（反射材）、可塑剤、溶剤、消泡剤、界面活性剤、助剤等が配合される。

【0097】

樹脂としては、路面標示用塗料に一般的に使用されている植物油変性アルキド樹脂、ウレタン化アルキド樹脂、ビニル化アルキド樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、石油樹脂、ロジン及びその誘導体、テルペン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、フタル酸樹脂、フェノール樹脂、天然ゴム、合成ゴム、スチレンーブタジエン共重合樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性マレイン酸樹脂、水溶性アルキッド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性ウレタンエマルジョン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂等を単独、もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0098】

充填材としては、路面標示用塗料に一般的に使用されている炭酸カルシウム、タルク、珪石粉、ガラスビーズ等の体質顔料を用いることができる。

【0099】

溶剤としては、路面標示用塗料に一般的に使用されているトルエン、キシレン、シンナー等の芳香族系溶剤、メチルイソブチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル

系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤等を単独、もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0100】

次に、本発明に係る路面標示材料用着色材の製造法について述べる。

【0101】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、無機粒子粉末と糊剤とを混合し、無機粒子の粒子表面を糊剤によって被覆し、次いで、糊剤によって被覆された無機粒子粉末と有機顔料を混合することによって得ることができる。まず、無機粒子の粒子表面を糊剤によって均一に被覆することにより、効果的に粒子の表面活性度を低減することができるとともに、次の有機顔料付着工程において、糊剤が被覆された無機粒子表面へ有機顔料をより均一、且つ、強固に付着させることができる。

【0102】

無機粒子の粒子表面への糊剤による被覆は、無機粒子粉末と糊剤又は糊剤の溶液とを機械的に混合攪拌したり、無機粒子粉末に糊剤の溶液又は糊剤を噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加した糊剤は、ほぼ全量が無機粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0103】

なお、糊剤としてアルコキシシラン又はフルオロアルキルシランを用いた場合、被覆されたアルコキシシラン又はフルオロアルキルシランは、その一部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においても、その後の有機顔料の付着に影響することはない。

【0104】

糊剤を均一に無機粒子の粒子表面に被覆するためには、無機粒子粉末の凝集を

あらかじめ粉碎機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0105】

無機粒子粉末と糊剤との混合攪拌、有機顔料と粒子表面に糊剤が被覆されている無機粒子粉末との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができ、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0106】

前記ホイール型混練機としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。前記ボール型混練機としては、振動ミル等がある。前記ブレード型混練機としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウターミキサー等がある。前記ロール型混練機としては、エクストルーダー等がある。

【0107】

無機粒子粉末と糊剤との混合攪拌時における条件は、無機粒子粉末の粒子表面に糊剤ができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ($2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$)、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$)、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ($15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$)、処理時間は5分～24時間、好ましくは10分～20時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0108】

糊剤の添加量は、無機粒子粉末100重量部に対して $0.15 \sim 45$ 重量部が好ましい。 $0.15 \sim 45$ 重量部の添加量により、無機粒子粉末100重量部に

対して有機顔料を 1 ～ 5 0 0 重量部付着させることができる。

【0 1 0 9】

無機粒子の粒子表面に糊剤を被覆した後、有機顔料を添加し、混合攪拌して糊剤被覆に有機顔料を付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0 1 1 0】

有機顔料は、少量ずつを時間をかけながら、殊に 5 分～ 2 4 時間、好ましくは 5 分～ 2 0 時間程度をかけて添加するか、若しくは、無機粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 5 ～ 2 5 重量部の有機顔料を、所望の添加量となるまで分割して添加することが好ましい。また、複数の有機顔料を用いて調色を行う場合には、調色に用いる有機顔料を各色毎、別々に添加・付着処理する方が好ましい。同時に添加した場合、混合装置内への粉体の付着等が生じ、均一な色調の処理粉体が工業的に得られにくい。

【0 1 1 1】

混合攪拌時における条件は、有機顔料が均一に付着するように、線荷重は 1 9 . 6 ～ 1 9 6 0 N / c m (2 ～ 2 0 0 K g / c m) 、好ましくは 9 8 ～ 1 4 7 0 N / c m (1 0 ～ 1 5 0 K g / c m) 、より好ましくは 1 4 7 ～ 9 8 0 N / c m (1 5 ～ 1 0 0 K g / c m) 、処理時間は 5 分～ 2 4 時間、好ましくは 1 0 分～ 2 0 時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は 2 ～ 2 0 0 0 r p m 、好ましくは 5 ～ 1 0 0 0 r p m 、より好ましくは 1 0 ～ 8 0 0 r p m の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0 1 1 2】

有機顔料の添加量は、無機粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 5 0 0 重量部であり、好ましくは 5 ～ 4 0 0 重量部、より好ましくは 1 0 ～ 3 0 0 重量部である。

【0 1 1 3】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、前記処理工程を経ることによって、添加した有機顔料が微細化されて均一、且つ緻密に糊剤を介して体質顔料の粒子表面に付着層を形成しているものである。

【0 1 1 4】

乾燥乃至加熱処理を行う場合の加熱温度は、通常 40～150℃が好ましく、より好ましくは 60～120℃であり、加熱時間は、10分～12時間が好ましく、30分～3時間がより好ましい。

【0115】

なお、糊剤としてアルコキシシラン及びフルオロアルキルシランを用いた場合には、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物となって被覆されている。

【0116】

複数の有色付着層を有する路面標示材料用着色材は、無機粒子粉末と糊剤とを混合し、無機粒子の粒子表面を糊剤によって被覆し、次いで、糊剤によって被覆された無機粒子粉末と有機顔料とを混合して糊剤被覆に有機顔料を付着させて第一有色付着層を形成する（中間粒子）。次いで、前記第一有色付着層を形成した中間粒子と糊剤とを混合し、更に、糊剤被覆中間粒子と有機顔料とを混合して第一有色付着層上に糊剤を介して有機顔料を付着させることによって得ることができる。前記各工程における糊剤との混合処理及び有機顔料との混合処理は上記各処理と同様にして行えばよい。なお、必要に応じて糊剤による被覆及び有機顔料の付着を繰り返すことによって3層以上の有色付着層を形成した路面標示材料用着色材を得ることができる。

【0117】

無機粒子粉末は、必要により、糊剤との混合攪拌に先立って、あらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよい。

【0118】

中間被覆物による被覆は、無機粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後に pH 値を調整することにより、前記無機粒子の粒子表面を、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の

水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0119】

アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0120】

ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0121】

本発明7に係る路面標示材料用着色材は、上記で得られた路面標示材料用着色材を脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤で被覆することによって得ることができる。

【0122】

路面標示材料用着色材の脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤による被覆は、路面標示材料用着色材と脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤とを加熱しながら機械的に混合攪拌すればよい。

【0123】

脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤の添加量は、路面標示材料用着色材100重量部に対して0.13～67重量部が好ましい。0.13～67重量部の添加量により、路面標示材料用着色材の表面活性度をより低減できるとともに、これを用いた路面標示材料の耐摩耗性を向上することができる。

【0124】

加熱温度は、40℃以上が好ましく、より好ましくは50℃以上、最も好ましくは60℃以上であり、その上限値は、150℃又は被覆する脂肪酸、脂肪酸金属塩及びカップリング剤の融点もしくは沸点である。

【0125】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0 1 2 6】

粒子の平均粒子径は、いずれも電子顕微鏡写真に示される粒子 3 5 0 個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0 1 2 7】

比表面積値は、B E T 法により測定した値で示した。

【0 1 2 8】

中間被覆物によって被覆された無機粒子の粒子表面に存在する A l 量及び S i 量は、「蛍光 X 線分析装置 3 0 6 3 M 型」（理学電機工業株式会社製）を使用し、J I S K 0 1 1 9 の「けい光 X 線分析通則」に従って測定した。

【0 1 2 9】

無機粒子の粒子表面に被覆されている糊剤の被覆量、路面標示材料用着色材に付着している有機顔料の付着量及び路面標示材料用着色材の粒子表面に被覆されている脂肪酸、脂肪酸金属塩又はシランカップリング剤の量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置 E M I A - 2 2 0 0 型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0 1 3 0】

無機粒子粉末、有機顔料及び路面標示材料用着色材の色相は、試料 0 . 5 g とヒマシ油 0 . 5 m l とをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー 4 . 5 g を加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に 1 5 0 μ m (6 m i l) のアプリケーションターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約 3 0 μ m）を作製し、該塗布片について、「分光測色計 C M - 3 6 1 0 d」（ミノルタ株式会社製）を用いて測定を行い、J I S Z 8 9 2 9 に定めるところに従って表色指数で示した。なお、C * 値は彩度を表し、下記数 1 に従って求めることができる。

【0 1 3 1】

【数 1】

$$C * \text{値} = ((a * \text{値}) ^ 2 + (b * \text{値}) ^ 2) ^ { 1 / 2 }$$

【0 1 3 2】

路面標示材料用着色材の着色力は、まず下記に示す方法に従って作製した原色エナメルと展色エナメルのそれぞれを、キャストコート紙上に $150\mu\text{m}$ (6mil) のアプリケーションャーを用いて塗布して塗布片を作製し、該塗布片について、「分光測色計 CM-3610d」(ミノルタ株式会社製)を用いて L^* 値を測色し、その差を ΔL^* 値とした。

【0133】

次いで、路面標示材料用着色材の標準試料として、路面標示材料用着色材と同様の割合で有機顔料と無機粒子粉末とを単に混合した混合顔料を用いて、上記と同様にして原色エナメルと展色エナメルの塗布片を作製し、各塗布片の L^* 値を測色し、その差を ΔL_s^* 値とした。

【0134】

得られた路面標示材料用着色材の ΔL^* 値と標準試料の ΔL_s^* 値を用いて下記数2に従って算出した値を着色力(%)として示した。

【0135】

【数2】

$$\text{着色力}(\%) = 100 + \{(\Delta L_s^* \text{値} - \Delta L^* \text{値}) \times 10\}$$

【0136】

原色エナメルの作製：

上記試料粉体 10g とアミノアルキッド樹脂 16g 及びシンナー 6g とを配合して $3\text{mm}\phi$ ガラスビーズ 90g と共に 140ml のガラスビンに添加し、次いで、ペイントシェーカーで 45 分間混合分散した後、アミノアルキッド樹脂 50g を追加し、更に 5 分間ペイントシェーカーで分散させて、原色エナメルを作製した。

【0137】

展色エナメルの作製：

上記原色エナメル 12g とアミラックホワイト(二酸化チタン分散アミノアルキッド樹脂) 40g とを配合し、ペイントシェーカーで 15 分間混合分散して、展色エナメルを作製した。

【0138】

無機粒子粉末及び路面標示材料用着色材の隠蔽力は、上記で得られた原色エナメルを用いて、J I S K 5101 8.2のクリプトメーター法に従って得られた値で示した。

【0139】

無機粒子粉末、有機顔料及び路面標示材料用着色材の耐光性は、前述の着色力を測定するために作製した原色エナメルを、冷間圧延鋼板（0.8mm×70mm×150mm）（J I S G3141）に150μmの厚みで塗布、乾燥して塗膜を形成し、得られた測定用塗布片の半分を金属製フォイルで覆い、「アイスーパーUVテスター SUV-W13」（岩崎電気株式会社製）を用いて、紫外線を照射強度100mW/cm²で6時間連続照射した後、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分と紫外線照射した部分との色相（L*値、a*値、b*値）をそれぞれ測定し、紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、下記数3に従って算出したΔE*値によって示した。

【0140】

【数3】

$$\Delta E^* \text{値} = \left((\Delta L^* \text{値})^2 + (\Delta a^* \text{値})^2 + (\Delta b^* \text{値})^2 \right)^{1/2}$$

ΔL*値: 比較する試料の紫外線照射有無のL*値の差

Δa*値: 比較する試料の紫外線照射有無のa*値の差

Δb*値: 比較する試料の紫外線照射有無のb*値の差

【0141】

路面標示材料用着色材の表面活性度は、下記に示した残存溶剤量を測定することによって評価した。

【0142】

まず、試料粉末1gと溶剤（MEK）10gを秤り取り、試料粉末を溶剤中に3時間浸漬した後、24時間風乾し、更に、60℃で24時間乾燥し、乾燥後の試料粉末のカーボン量を「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMI A-2200型」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定し、残存カーボン量を定量して求めた。残存カーボン量が少ないほど溶剤の残存が少なく、粉体の表面活性が抑制されていることを示す。

【0 1 4 3】

路面標示材料用着色材の耐熱性は、熱分析装置 S S C 5 0 0 0（セイコー電子工業株式会社製）を用いて被測定粒子粉末の示差走査熱量測定（D S C）を行い、得られた該 D S C チャート上に示されるピークを形成する 2 つの変曲点のうち、最初の変曲点を構成する 2 つの曲線のそれぞれについて接線を引き、両接線の交点に対応する温度を読み取って、その温度で示した。

【0 1 4 4】

路面標示材料用着色材に付着している有機顔料の脱離率（％）は、下記の方法により求めた値で示した。有機顔料の脱離率が 0％に近いほど、路面標示材料用着色材の粒子表面からの有機顔料の脱離量が少ないことを示す。

【0 1 4 5】

被測定粒子粉末 3 g とエタノール 4 0 m l を 5 0 m l の沈降管に入れ、2 0 分間超音波分散を行った後、1 2 0 分静置し、比重差によって被測定粒子粉末と脱離した有機顔料を分離した。次いで、この被測定粒子粉末に再度エタノール 4 0 m l を加え、更に 2 0 分間超音波分散を行った後 1 2 0 分静置し、被測定粒子粉末と脱離した有機顔料を分離した。この被測定粒子粉末を 1 0 0℃で 1 時間乾燥させ、前述の「堀場金属炭素・硫黄分析装置 E M I A - 2 2 0 0 型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定し、下記数 4 に従って求めた値を有機顔料の脱離率（％）とした。

【0 1 4 6】

【数 4】

$$\text{有機顔料の脱離率（％）} = \{ (W a - W e) / W a \} \times 1 0 0$$

W a：路面標示材料用着色材の有機顔料付着量

W e：脱離テスト後の路面標示材料用着色材の有機顔料付着量

【0 1 4 7】

路面標示材料の隠蔽率は、後述する処方によって調製した各塗料を用いて J I S K 5 6 6 5 に従って試験片を作製し、J I S Z 8 7 2 2 に規定されている反射率測定装置を用いて三刺激値を測定し、隠蔽率を求めた。

【0 1 4 8】

路面標示材料の耐アルカリ性は、後述する処方によって調製した各塗料を用いて J I S K 5 6 6 5 に従って試験片の作製及び評価を行った。また、試験片のアルカリ溶液への浸漬前後の色相（L * 値、a * 値、b * 値）をそれぞれ測定し、アルカリ溶液に浸漬する前の測定値を基準に、下記数 5 に従って ΔE^* 値を算出し、下記基準により耐アルカリ性の優劣を判定した。

【0 1 4 9】

【数 5】

$$\Delta E^* \text{ 値} = ((\Delta L^* \text{ 値})^2 + (\Delta a^* \text{ 値})^2 + (\Delta b^* \text{ 値})^2)^{1/2}$$

ΔL^* 値：比較する試料片のアルカリ溶液浸漬前後の L * 値の差

Δa^* 値：比較する試料片のアルカリ溶液浸漬前後の a * 値の差

Δb^* 値：比較する試料片のアルカリ溶液浸漬前後の b * 値の差

【0 1 5 0】

5：試料片の塗膜に膨れ、割れ、はがれ及び穴が認められず、且つ、 ΔE^* 値が 3. 0 以下であった。

4：試料片の塗膜に膨れ、割れ、はがれ及び穴が認められず、且つ、 ΔE^* 値が 4. 0 以下であった。

3：試料片の塗膜に膨れ、割れ、はがれ及び穴が認められず、且つ、 ΔE^* 値が 5. 0 以下であった。

2：試料片の塗膜に膨れ、割れ、はがれ及び穴は認められないが、 ΔE^* 値が 5. 0 を超える値であった。

1：試料片の塗膜に膨れ、割れ、はがれまたは穴が認められた。

【0 1 5 1】

路面標示材料の耐摩耗性は、後述する処方によって調製した各塗料を用いて J I S K 5 6 6 5 に従って試験片の作製及び測定を行った。

【0 1 5 2】

路面標示材料の耐光性は、後述する処方によって調製した各塗料をガラス板（約 2 0 0 × 1 0 0 × 2 mm）に塗布した試験片の半分を金属製フイルで覆い、「アイ スーパー UV テスター」（S U V - W 1 3（岩崎電気株式会社製））を用いて、紫外線を照射強度 1 0 0 mW / c m² で 6 時間連続照射した後、金属製

フイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分と紫外線照射した部分との色相（L*値、a*値、b*値）をそれぞれ測定し、紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、前記数3に従って算出した ΔE^* 値によって示した。

【0153】

路面標示材料の耐老化性は、後述する処方によって調製した各塗料をガラス板（約200×100×2mm）に塗布した試験片を温度60℃、相対湿度90%の環境下に1ヶ月間放置し、放置前後の色相（L*値、a*値、b*値）をそれぞれ測定し、下記数6に従って算出した ΔE^* 値によって示した。

【0154】

【数6】

$$\Delta E^* \text{値} = \left((\Delta L^* \text{値})^2 + (\Delta a^* \text{値})^2 + (\Delta b^* \text{値})^2 \right)^{1/2}$$

ΔL^* 値：比較する試料の放置前後のL*値の差

Δa^* 値：比較する試料の放置前後のa*値の差

Δb^* 値：比較する試料の放置前後のb*値の差

【0155】

路面標示材料の再帰反射性は、後述する処法によって調製した各塗料をガラス板（約200×100×2mm）に塗布した試験片を作製し、該試験片を暗室中で黒い布の上に置いて、30Wの蛍光灯を、試験片に対して約30°の角度、2mの距離で照射し、下記基準により再帰反射性の優劣を判定した。

4：再帰反射性が充分である（黄色に見える）

3：再帰反射性がある（若干白っぽく見える）

2：再帰反射性がわずかにある（白っぽく見える）

1：再帰反射性がない（白色に見える）

【0156】

<路面標示材料用着色材の製造>

酸化チタン粒子粉末（粒子形状：粒状、平均粒子径0.238 μ m、BET比表面積値11.6m²/g、L*値96.31、a*値1.06、b*値-1.66、C*値1.97、隠蔽力1,490cm²/g、屈折率：2.71、耐光

性 ΔE^* 値6.86) 20 kgを凝集を解きほぐすために、純水150 lに攪拌機を用いて邂逅し、更に「TKパイプラインホモミクサー」(特殊機化工業株式会社製)を3回通して酸化チタン粒子粉末を含むスラリーを得た。

【0157】

次いで、この酸化チタン粒子粉末を含むスラリーを横型サンドグラインダー「マイティーミルMHG-1.5L」(井上製作所株式会社製)を用いて軸回転数2000 rpmにおいて5回パスさせて、酸化チタン粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0158】

得られた分散スラリーの325 mesh (目開き $44\mu\text{m}$)における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、酸化チタン粒子粉末のケーキを得た。この酸化チタン粒子粉末のケーキを120℃で乾燥した後、乾燥粉末11.0 kgをエッジランナー「MPUV-2型」(製品名、株式会社松本铸造鉄工所製)に投入し、294 N/cm (30 Kg/cm)で30分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0159】

次に、メチルトリエトキシシラン(商品名: TSL8123: GE東芝シリコン株式会社製) 110 gを、エッジランナーを稼動させながら上記酸化チタン粒子粉末に添加し、588 N/cm (60 Kg/cm)の線荷重で30分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22 rpmで行った。

【0160】

次に、有機顔料Y-1(種類: ジスアゾ系有機黄色顔料、粒子形状: 粒状、平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $41.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 L^* 値69.51、 a^* 値38.31、 b^* 値76.96、耐光性 ΔE^* 値18.25) 4.40 gを、エッジランナーを稼動させながら10分間かけて添加し、更に392 N/cm (40 Kg/cm)の線荷重で30分間、混合攪拌を行い、次いで、有機顔料R-1(種類: 縮合多環系有機赤色顔料、粒子形状: 粒状、平均粒子径 $0.10\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $89.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 L^* 値37.81、 a^* 値44.03、 b^* 値24.09、耐光性 ΔE^* 値15.47) 110 gを、エッジラン

ナーを稼動させながら10分間かけて添加し、更に392N/cm(40Kg/cm)の線荷重で20分間、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の上に有機顔料Y-1及び有機顔料R-1を付着させた後、乾燥機を用いて105℃で60分間加熱処理を行い、複合粒子粉末を得た。なお、このときの攪拌速度は22rpmで行った。

【0161】

得られた複合粒子粉末からなる路面標示材料用着色材は、平均粒子径が0.240μmの粒状粒子粉末であった。BET比表面積値は16.4m²/g、明度L*値は68.59、着色力は137%、隠蔽力は1,405cm²/g、表面活性度は1.14%、耐熱性は235℃、耐光性ΔE*値は2.41であり、有機顔料の脱離率は7.4%であった。メチルトリエトキシシランから生成したオルガノシラン化合物の被覆量はC換算で0.07重量%であり、付着している有機顔料の量は、C換算で16.52重量%（酸化チタン粒子粉末100重量部に対して有機顔料Y-1と有機顔料R-1の総量で41重量部に相当する）であった。

【0162】

電子顕微鏡写真観察の結果、有機顔料がほとんど認められないことから、有機顔料のほぼ全量がメチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆に付着していることが認められた。

【0163】

<路面標示材料用着色材を含む路面標示用塗料（1種）の製造>

前記路面標示材料用着色材を含む、路面標示用塗料構成基材を下記配合割合でボールミルを用いて混練し、路面標示用塗料（1種）を得た。

【0164】

路面標示材料用着色材	15.0重量部、
アルキッド樹脂	16.0重量部、
添加剤	3.0重量部、
溶剤（トルエン）	35.0重量部、
重質炭酸カルシウム	15.0重量部、

タルク

16.0重量部。

【0165】

上記で得られた路面標示用塗料を用いて試料片を作製し、各種試験を行った。

【0166】

得られた路面標示材料の隠蔽率は0.97、耐アルカリ性は5であり、耐摩耗性は310mgであり、耐光性は ΔE^* 値で3.19であり、耐老化性は ΔE^* 値で1.94であり、再帰反射性は4であった。

【0167】

<路面標示材料用着色材を含む路面標示用塗料（2種）の製造>

前記路面標示材料用着色材を含む、路面標示用塗料構成基材を下記配合割合でボールミルを用いて混練し、路面標示用塗料（2種）を得た。

【0168】

路面標示材料用着色材	15.0重量部、
アルキッド樹脂	16.0重量部、
添加剤	3.0重量部、
溶剤（トルエン）	25.0重量部、
重質炭酸カルシウム	16.0重量部、
タルク	25.0重量部。

【0169】

上記で得られた路面標示用塗料を用いて試料片を作製し、各種試験を行った。

【0170】

得られた路面標示材料の隠蔽率は0.98、耐アルカリ性は5であり、耐摩耗性は277mgであり、耐光性は ΔE^* 値で3.16であり、耐老化性は ΔE^* 値で1.92であり、再帰反射性は4であった。

【0171】

<路面標示材料用着色材を含む路面標示用塗料（3種）の製造>

前記路面標示材料用着色材を含む、路面標示用塗料構成基材を下記配合割合で160～190℃の温度範囲で加熱混練し、路面標示用塗料（3種）を得た。

【0172】

路面標示材料用着色材	5.0重量部、
石油樹脂	12.0重量部、
ロジン変性マレイン酸樹脂	6.0重量部、
可塑剤	3.0重量部、
ガラスビーズ	16.0重量部、
重質炭酸カルシウム	38.0重量部、
寒水石	20.0重量部。

【0173】

上記で得られた路面標示用塗料を用いて試料片を作製し、各種試験を行った。

【0174】

得られた路面標示材料の耐アルカリ性は5であり、耐摩耗性は145mgであり、耐光性は ΔE^* 値で3.01であり、耐老化性は ΔE^* 値で1.89であり、再帰反射性は4であった。

【0175】

【作用】

本発明において最も重要な点は、無機粒子の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に、該被覆に有機顔料が付着している本発明に係る路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料は、経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れるという事実である。

【0176】

本発明に係る路面標示材料用の経時に伴う色相変化が抑制されている理由として、本発明者は下記のように推定している。

【0177】

路面標示材料の色相変化を引き起こす要因としては、紫外線や酸性雨等による着色顔料の変色及び樹脂の劣化、及び、着色顔料の表面活性による樹脂の劣化等が考えられる。本発明に係る路面標示材料用着色材は、有機顔料に比べて耐光性に優れている無機粒子の粒子表面を糊剤で被覆し、該被覆糊剤を介して有機顔料を付着させることによって、有機顔料単体に比べてより優れた耐光性を有するとともに、表面活性の高い無機粒子の表面を糊剤で被覆し、該被覆を介して有

機顔料を付着することで粒子表面の活性度が低減されている。その結果、本発明の路面標示材料用着色材を配合した路面標示材料は、着色材の耐光性の向上と表面活性度低減との相乗効果によって、経時による色相変化が抑制できたものと思われる。

【0178】

殊に、有機顔料として黄色系有機顔料を付着させた場合には、再帰反射性に優れた路面標示材料用着色材が得られる。更に、無機粒子として酸化チタンを用い、且つ、有機顔料として黄色系有機顔料を付着させた場合には、再帰反射性に優れると共に隠蔽性に優れた路面標示材料用着色材が得られる。

【0179】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を示す。

【0180】

芯粒子 1～7：

芯粒子粉末として表 1 に示す特性を有する無機粒子粉末を用意した。

【0181】

【表1】

無機粒子粉末の特性											
芯粒子 の種類	種類	形状	平均 粒子径 (μ m)	BET比 表面積値 (m^2/g)	色相				隠蔽力 (cm^2/g)	屈折率 (-)	耐光性 ΔE^* 値 (-)
					L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	C*値 (-)			
芯粒子1	酸化チタン	粒状	0.253	10.3	96.26	-0.64	-0.81	1.03	1,560	2.71	6.13
＃2	＃	＃	0.053	61.2	95.02	0.11	0.07	0.13	524	2.71	10.15
＃3	酸化亜鉛	＃	0.183	18.3	90.18	-2.22	3.76	4.37	730	2.03	5.84
＃4	炭酸カルシウム	＃	0.140	18.6	93.48	-0.07	0.94	0.94	46	1.52	6.99
＃5	沈降性硫酸バリウム	＃	0.501	7.4	91.88	-0.46	3.25	3.29	63	1.62	6.17
＃6	シリカ	球状	0.603	3.8	92.97	0.06	0.52	0.52	122	1.40	5.36
＃7	ゼータイト	紡錘状	0.402	19.8	60.35	14.57	53.28	55.24	1,880	2.08	6.80

【0182】

芯粒子 8 :

芯粒子 1 の酸化チタン粒子粉末 20 kg と水 150 l とを用いて、酸化チタン粒子粉末を含むスラリーを得た。得られた酸化チタン粒子粉末を含む再分散スラリーの pH 値を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて 10.5 に調整した後、該スラリーに水を加えスラリー濃度を 98 g/l に調整した。このスラリー 150 l を加熱して 60℃ とし、このスラリー中に 1.0 mol/l のアルミン酸ナトリウム溶液 5444 ml (酸化チタン粒子粉末に対して Al 換算で 1.0 重量%に相当する) を加え、30 分間保持した後、酢酸を用いて pH 値を 7.5 に調整した。この状態で 30 分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている酸化チタン粒子粉末を得た。

【0183】

このときの製造条件を表 2 に、得られた表面処理済み酸化チタン粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0184】**芯粒子 9 ～ 14 :**

芯粒子 2 ～ 7 の各無機粒子粉末を用い、表面被覆物の種類及び量を種々変化させた以外は、前記芯粒子 8 と同様にして粒子表面が被覆物で被覆されている無機粒子粉末を得た。

【0185】

このときの製造条件を表 2 に、得られた表面処理済み無機粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0186】

【表 2】

芯粒子	芯粒子 の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子8	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.98
# 9	# 2	アルミン酸ナトリウム 3号水ガラス	Al SiO ₂	1.5 1.0	A S	Al SiO ₂	1.48 0.99
# 10	# 3	3号水ガラス	SiO ₂	1.0	S	SiO ₂	0.98
# 11	# 4	アルミン酸ナトリウム	Al	2.0	A	Al	1.96
# 12	# 5	アルミン酸ナトリウム 3号水ガラス	Al SiO ₂	2.0 0.5	A S	Al SiO ₂	1.93 0.47
# 13	# 6	硫酸アルミニウム	Al	2.0	A	Al	1.96
# 14	# 7	硫酸アルミニウム	Al	1.0	A	Al	0.97

【0187】

【表 3】

表面処理済無機粒子粉末の特性									
芯粒子 の種類	平均 粒子径 (μ m)	BET比 表面積値 (m^2/g)	色相				隠蔽力 (cm^2/g)	屈折率 (-)	耐光性 ΔE^* 値 (-)
			L* 値 (-)	a* 値 (-)	b* 値 (-)	C* 値 (-)			
芯粒子 8	0.254	12.1	96.21	-0.52	-0.70	0.87	1,480	2.71	5.83
＃ 9	0.054	60.8	95.02	0.10	0.15	0.18	519	2.71	8.32
＃ 10	0.184	18.0	89.33	-2.01	5.03	5.42	721	2.00	5.12
＃ 11	0.140	17.3	93.06	0.07	0.88	0.88	48	1.53	6.97
＃ 12	0.502	8.1	91.79	-0.44	3.21	3.24	60	1.62	5.81
＃ 13	0.610	4.6	92.99	0.05	0.82	0.82	120	1.41	5.06
＃ 14	0.402	19.5	60.37	14.83	55.04	57.00	1,237	2.08	6.74

【0188】

尚、表面処理工程における被覆物の種類の A はアルミニウムの水酸化物であり、S はケイ素の酸化物を表わす。

【0189】

有機顔料：

有機顔料として表 4 に示す諸特性を有する有機顔料を用意した。

【0190】

【表 4】

有機顔料	有機顔料の特性						
	種類	粒子形状	平均粒径 (μm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	色相		
					L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)
有機顔料 Y-1	ピグメントイエロー (ジスチゾ系顔料)	粒状	0.15	41.7	69.51	38.31	76.96
" Y-2	ピグメントイエロー (縮合多環系顔料)	粒状	0.06	63.0	66.90	35.11	71.94
" R-1	ピグメントレッド (縮合多環系顔料)	粒状	0.10	89.8	37.81	44.03	24.09
" R-2	ピグメントレッド (アゾレキ系顔料)	粒状	0.20	43.3	42.64	42.36	30.96
" B-1	ピグメントブルー (フタロシアニン系顔料)	粒状	0.06	71.6	18.02	9.65	-23.57
							10.83

【0191】

実施例 1～16、比較例 1 及び 2：

糊剤による被覆工程における糊剤の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機顔料の付着工程における有機顔料の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同

様にして路面標示材料用着色材を得た。

【0 1 9 2】

このときの製造条件を表 5 に、得られた路面標示材料用着色材の諸特性を表 6 に示す。

【0 1 9 3】

なお、実施例 3 では、芯粒子粉末 1 0 0 . 0 重量部に対して、エッジランナーを稼動させながら、まず、有機顔料 Y - 2 : 2 0 . 0 重量部を添加した後、有機顔料 R - 1 : 0 . 6 重量部を添加した。実施例 4 では、芯粒子粉末 1 0 0 . 0 重量部に対して、有機顔料 Y - 1 : 1 5 0 . 0 重量部を 2 5 . 0 重量部ずつ 6 回に分けて添加した。実施例 5 では、芯粒子粉末 1 0 0 . 0 重量部に対して、有機顔料 R - 1 : 1 0 0 . 0 重量部を 1 0 0 分けて添加した。実施例 8 では、エッジランナーを稼動させながら、芯粒子粉末 1 0 0 . 0 重量部に対して、まず、有機顔料 Y - 1 : 6 0 . 0 重量部を添加した後、有機顔料 R - 2 : 1 . 5 重量部を添加した。

【0 1 9 4】

また、実施例 1 5 では、芯粒子として、芯粒子 1 : 5 7 . 5 重量部、芯粒子 4 : 1 7 . 7 重量部及び芯粒子 5 : 2 4 . 8 重量部を混合したものを用いた。実施例 1 6 では、芯粒子として、芯粒子 5 : 5 0 . 0 重量部と芯粒子 8 : 5 0 . 0 重量部を混合したものを用いた。

【0 1 9 5】

【表 5】

路面標示材料用着色材の製造																	
実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	糊剤による被覆工程					有機顔料等の付着工程										
		添加物		エッジランナー処理			被覆量 (C換算) (重量%)	有機顔料等				付着量 (C換算) (重量%)					
				種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)		時間 (min)	種類	添加量 (重量部)	種類		添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)		
実施例1	芯粒子1			メチルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	0.13	Y-1	60.0	R-2	1.0	588	60	60	21.37
# 2	# 2			インプロビドトリインフタレート	1.0	588	60	20	0.75	Y-1	40.0	R-1	1.0	588	60	60	16.43
# 3	# 3			フェニルトリエトキシジラン	1.0	441	45	30	0.36	Y-2	20.0	R-1	0.6	588	60	60	9.15
# 4	# 4			メチルハイドロジェンボリシロキサン	2.0	588	60	30	0.53	Y-1	150.0	---	---	735	75	60	34.04
# 5	# 5			γ-アミノプロピルトリエトキシジラン	1.5	392	40	30	0.24	Y-1	30.0	R-2	1.0	588	60	60	19.22
# 6	# 6			メチルトリエトキシジラン	2.0	441	45	30	0.17	R-1	100.0	---	---	735	75	30	30.16
# 7	# 7			フェニルトリエトキシジラン	2.0	392	40	20	0.70	B-1	20.0	---	---	294	30	30	11.08
# 8	# 8			メチルハイドロジェンボリシロキサン	1.0	735	75	20	0.27	Y-1	30.0	R-1	2.0	735	75	20	13.75
# 9	# 9			ジメチルジメトキシジラン	1.5	588	60	30	0.30	Y-1	60.0	R-2	1.5	735	75	60	21.52
# 10	# 10			ボリビニルアルコール	5.0	294	30	30	2.60	Y-2	30.0	R-1	0.5	588	60	60	12.29
# 11	# 11			メチルトリエトキシジラン	1.5	441	45	20	0.10	Y-2	40.0	R-1	1.5	588	60	90	15.66
# 12	# 12			メチルトリエトキシジラン	3.0	441	45	20	0.26	R-2	80.0	---	---	441	45	20	22.34
# 13	# 13			γ-アミノプロピルトリエトキシジラン	5.0	588	60	30	0.77	Y-2	60.0	R-2	1.0	588	60	60	20.11
# 14	# 14			フェニルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	0.71	Y-1	20.0	R-1	1.0	441	45	30	9.92
# 15	# 1,4,5			メチルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	0.13	Y-2	72.6	R-1	2.7	588	60	60	22.34
# 16	# 5,8			メチルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	0.13	Y-2	30.0	R-1	0.5	588	60	60	12.03
比較例1	# 1			---	---	---	---	---	---	Y-1	60.0	R-2	1.0	588	60	60	21.31
# 2	# 1			メチルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	0.13	Y-1	750.0	---	---	588	60	60	50.15

【0196】

【表6】

実施例 及び 比較例	路面標示材料用着色材の特性									
	平均 粒子径 (μm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	明度 L*値 (-)	着色力 (%)	隠蔽力 (cm^2/g)	表面 活性度 (%)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	有機顔料 の脱離率 (%)	
実施例1	0.256	17.2	66.40	138	1,420	1.13	232	2.65	8.6	
" 2	0.055	58.3	70.25	126	622	1.26	241	2.43	7.3	
" 3	0.184	19.6	71.38	121	814	1.45	253	2.17	6.8	
" 4	0.146	24.8	68.04	144	443	1.04	228	2.85	9.2	
" 5	0.502	13.9	65.78	133	425	1.09	229	2.59	7.4	
" 6	0.607	11.9	40.33	130	682	1.09	230	2.69	9.0	
" 7	0.405	22.5	28.62	126	1,820	1.49	266	2.80	8.6	
" 8	0.255	17.6	66.23	130	1,440	0.91	252	2.11	4.1	
" 9	0.057	61.3	68.29	153	644	0.83	248	2.24	4.6	
" 10	0.186	21.6	69.55	133	831	0.90	257	2.01	3.2	
" 11	0.142	19.7	65.32	142	414	0.88	246	1.95	4.5	
" 12	0.505	16.4	41.11	131	472	0.85	253	2.13	4.4	
" 13	0.613	8.1	67.47	155	649	0.84	250	2.00	4.5	
" 14	0.404	20.4	57.76	136	1,780	1.03	269	2.48	4.6	
" 15	0.296	19.3	63.27	131	668	1.10	234	2.72	8.9	
" 16	0.379	15.1	68.33	142	658	0.97	251	2.26	4.9	
比較例1	0.253	20.9	62.13	100	1,304	2.46	183	6.95	63.8	
" 2	0.268	26.4	67.98	195	1,211	2.32	180	6.74	36.5	
" 3	0.259	18.9	69.64	98	1,290	2.06	188	5.66	34.2	
" 4	0.295	24.2	61.50	108	569	2.04	207	5.15	26.5	

【0197】

比較例3 (特開平4-132770号公報 実施例1の追試実験)

300mlの水に0.066モルに相当するアセトアセト2,5-ジメトキシ
クロロアニリドを等モルの水酸化ナトリウムで溶解し、全量を500mlにし

た。これに二酸化チタン粒子粉末（芯粒子1）24.5 gを加えて攪拌しながら、0.15モル相当の酢酸100 mlを滴下して、カップラー溶液を調整した。次いで、この溶液に、0.03モルに相当する3,3-ジクロロベンジジンのテトラゾ化水溶液250 mlを約2時間かけて滴下し、滴下終了後、液温を90℃に上げ、60分間攪拌を続けた後、濾過、水洗し、90℃で乾燥して複合顔料を得た。ここで合成した有機色素はジスアゾ顔料C. I. Pigment Yellow 83であり、得られた複合顔料の組成は、無機顔料：有機顔料＝1：1であった。

【0198】

<比較例4>（特開平7-331113号公報 実施例2の追試実験）

下記配合割合に従って、原材料をハイスピードミキサーを用いて混合して顔料組成物を製造した。回転数1000 rpmで、室温下45分攪拌混合した後、顔料組成物を取り出した。

有機顔料Y-2（縮合多環系黄色顔料）	41.0重量部、
有機顔料R-1（縮合多環系赤色顔料）	1.5重量部、
芯粒子1（二酸化チタン）	32.5重量部、
芯粒子4（炭酸カルシウム）	10.0重量部、
芯粒子5（沈降性硫酸バリウム）	14.0重量部、
シランカップリング剤	1.0重量部。

【0199】

比較例3及び比較例4で得られた着色材の諸特性を表6に示す。

【0200】

<複数の有色付着層を有する路面標示材料用着色材>

実施例17：

芯粒子1の酸化チタン粒子粉末20 kgを凝集を解きほぐすために、純水150 lに攪拌機を用いて邂逅し、更に「TKパイプラインホモミキサー」（特殊機化工業株式会社製）を3回通して酸化チタン粒子粉末を含むスラリーを得た。

【0201】

次いで、この酸化チタン粒子粉末を含むスラリーを横型サンドグラインダー「

マイティーミルMHG-1.5L」(井上製作所株式会社製)を用いて軸回転数2000rpmにおいて5回パスさせて、酸化チタン粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0202】

得られた分散スラリーの325mesh(目開き44 μ m)における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、酸化チタン粒子粉末のケーキを得た。この酸化チタン粒子粉末のケーキを120℃で乾燥した後、乾燥粉末11.0kgをエッジランナー「MPUV-2型」(製品名、株式会社松本铸造鉄工所製)に投入し、294N/cm(30Kg/cm)で30分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0203】

次に、メチルヒドロジェンポリシロキサン(商品名：TSF484：GE東芝シリコン株式会社製)220gを、エッジランナーを稼動させながら上記酸化チタン粒子粉末に添加し、588N/cm(60Kg/cm)の線荷重で20分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22rpmで行った。

【0204】

次に、有機顔料Y-1:5,500gを、エッジランナーを稼動させながら20分間かけて添加し、更に588N/cm(60Kg/cm)の線荷重で30分間、混合攪拌を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン被覆の上に有機顔料Y-1が付着している中間粒子1を得た。なお、このときの攪拌速度は22rpmで行った。

【0205】

メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量と有機顔料Y-1の付着量とを確認するために、得られた中間粒子1の一部を分取し、乾燥機を用いて105℃で60分間加熱処理を行った。メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量は、C換算で0.53重量%であり、有機顔料Y-1の付着量はC換算で19.08重量%(酸化チタン粒子粉末100重量部に対して50重量部に相当する)であった。電子顕微鏡写真観察の結果、有機顔料Y-1がほとんど認められないことから、有機顔料Y-1のほぼ全量がメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆

層に付着していることが認められた。

【0 2 0 6】

次に、ジメチルポリシロキサン（商品名：T S F 4 5 1：G E 東芝シリコーン株式会社製）2 2 0 g を、エッジランナーを稼動させながら上記中間粒子 1 に添加し、5 8 8 N / c m (6 0 K g / c m) の線荷重で 3 0 分間混合攪拌を行い、表面にジメチルポリシロキサンが被覆されている中間粒子 1 を得た。なお、この時の攪拌速度は 2 2 r p m で行った。

【0 2 0 7】

次に、有機顔料 R - 1 : 1 6 5 g を、エッジランナーを稼動させながら 2 0 分間かけて添加し、更に 2 9 4 N / c m (3 0 K g / c m) の線荷重で 2 0 分間混合攪拌を行い、有機顔料 Y - 1 付着層にジメチルポリシロキサンを介して有機顔料 R - 1 を付着させた後、乾燥機を用いて 1 0 5 ℃ で 6 0 分間熱処理を行って、路面標示材料用着色材を得た。なお、この時の攪拌速度は 2 2 r p m で行った。

【0 2 0 8】

電子顕微鏡写真観察の結果、有機顔料 R - 1 がほとんど認められないことから、有機顔料 R - 1 のほぼ全量が、ジメチルポリシロキサン被覆層に付着していることが認められた。

【0 2 0 9】

このときの製造条件を表 7 及び表 8 に、得られた複合粒子からなる路面標示材料用着色材の諸特性を表 9 に示す。

【0 2 1 0】

実施例 1 8 ～ 2 3 :

第一有色付着層の付着工程における芯粒子の種類、糊剤の種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機顔料の種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間並びに第二有色付着層の付着工程における中間粒子の種類、糊剤の種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機顔料の種類及び添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間を種々変化させた以外は、前記実施例 1 7 と同様にして路面標示材料用着色材を得た。

【0 2 1 1】

中間粒子 7 では、芯粒子として、芯粒子 1 : 5 0 . 0 重量部と芯粒子 4 : 5 0 . 0 重量部を混合したものを用了。

【 0 2 1 2 】

このときの製造条件を表 7 及び表 8 に、得られた複合粒子からなる路面標示材料用着色材の諸特性を表 9 に示す。

【 0 2 1 3 】

【表 7】

中間粒子の製造															
中間粒子		芯粒子													
中間粒子の種類		糊剤による被覆工程							有機顔料等の付着工程						
		添加物		添加量 (重量部)		エッジランナー処理			被覆量 (C換算) (重量%)	有機顔料等		エッジランナー処理			
						種類	線荷重 (N/cm)	線荷重 (kg/cm)							時間 (min)
中間粒子	中間粒子の種類	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	被覆量 (C換算) (重量%)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	付着量 (C換算) (重量%)		
中間粒子 1	芯粒子 1	メチルハイトロジエンポリシロキサン	2.0	588	60	20	0.53	Y-1	80.0	588	60	30	23.59		
" 2	" 3	メチルトリエトキシジラン	1.0	294	30	30	0.07	R-2	50.0	588	60	30	16.77		
" 3	" 5	ポリビニルアルコール	2.0	441	45	30	1.06	Y-2	75.0	588	60	20	22.45		
" 4	" 6	γ-アミノプロピルトリエトキシジラン	2.0	392	40	20	0.32	Y-2	45.0	588	60	20	16.46		
" 5	" 11	イソプロピルトリイソステアロイルチタネート	3.0	588	60	30	2.19	B-1	100.0	735	75	60	33.25		
" 6	" 14	フェルトリエトキシジラン	1.5	441	45	20	0.54	Y-1	20.0	294	30	20	9.43		
" 7	" 1, 5	メチルハイトロジエンポリシロキサン	1.5	588	60	30	0.40	Y-2	30.0	294	30	30	11.95		

【0214】

【表 8】

路面標示材料用着色材の製造																
実施例	中間粒子 の種類	糊剤による被覆工程						有機顔料等の付着工程								
		添加物		エッジランナー処理			被覆量 (C換算) (重量%)	有機顔料等		エッジランナー処理			付着量 (C換算) (重量%)			
				種類	添加量 (重量部)	線荷重				時間 (min)	種類	添加量 (重量部)		線荷重		
						(N/cm)								(Kg/cm)	(N/cm)	(Kg/cm)
実施例17	中間粒子1	ジメチルポリシロキサン		3.0	588	60	30	0.95	R-1	1.5	294	30	20	0.86		
＃18	＃2	メチルヘキサメチルシロキサン		2.0	441	45	20	0.53	R-1	50.0	588	60	60	20.04		
＃19	＃3	メチルトリエキシラン		2.0	294	30	20	0.13	Y-2	75.0	588	60	20	22.39		
＃20	＃4	γ-アミノプロピルトリエキシラン		1.5	294	30	20	0.24	R-2	1.0	294	30	20	0.48		
＃21	＃5	ジメチルポリシロキサン		1.0	294	30	20	0.32	B-1	50.0	588	60	30	22.17		
＃22	＃6	メチルトリエキシラン		2.0	588	60	30	0.13	B-1	10.0	441	45	30	6.10		
＃23	＃7	ジメチルポリシロキサン		1.5	588	60	30	0.48	R-1	0.5	294	30	20	0.28		

【 0 2 1 5 】

【表 9】

実施例	路面標示材料用着色材の特性								
	平均 粒子径 (μ m)	BET比 表面積値 (m^2/g)	明度 L* 値 (-)	着色力 (%)	隠蔽力 (cm^2/g)	表面 活性度 (%)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	有機顔料 の脱離率 (%)
実施例 17	0.256	16.8	68.55	132	1,460	1.12	233	2.66	7.1
" 18	0.187	25.8	46.58	140	814	1.03	228	2.71	8.1
" 19	0.507	21.4	64.37	142	515	1.03	231	2.48	8.3
" 20	0.605	6.9	67.29	130	631	1.10	230	2.40	6.4
" 21	0.146	24.1	20.54	146	433	0.74	259	1.87	8.4
" 22	0.403	23.5	38.90	129	1,760	1.05	270	2.75	7.5
" 23	0.379	15.3	68.05	140	651	1.13	244	2.64	6.9

【 0 2 1 6 】

実施例 2 4：

路面標示材料用着色材 2 k g に 2 - エチルヘキサン酸 1 0 0 g を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌しながら 3 0 分かけて 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、この状

態で30分間保持した後、更に30分かけて室温まで冷却することによって表面被覆路面標示材料用着色材を得た。

【0217】

このときの製造条件を表10に、得られた表面被覆路面標示材料用着色材の諸特性を表11に示す。

【0218】

実施例25～30：

路面標示材料用着色材の種類及び脂肪酸、脂肪酸金属塩及びカップリング剤の種類及び被覆量、ヘンシェルミキサーによる被覆工程における混練温度及び混練時間を種々変化させた以外は、実施例24と同様にして粒子表面が被覆物で被覆されている路面標示材料用着色材を得た。

【0219】

このときの製造条件を表10に、得られた表面被覆路面標示材料用着色材の諸特性を表11に示す。

【0220】

【表10】

実施例	複合粒子の種類	表面被覆路面標示材料用着色材の製造				
		脂肪酸、脂肪酸金属塩、カップリング剤による被覆工程				
		添加物		混練温度 (°C)	混練時間 (min)	被覆量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)			
実施例24	実施例4	2-エチルヘキサン酸	5.0	120	30	3.17
＃25	＃5	ステアリン酸亜鉛	1.5	120	30	1.00
＃26	＃7	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	1.0	120	30	0.16
＃27	＃10	ステアリン酸亜鉛	1.0	80	30	0.67
＃28	＃13	ステアリン酸マグネシウム	1.0	120	30	0.72
＃29	＃16	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	3.0	80	30	0.59
＃30	＃17	ステアリン酸カルシウム	1.5	60	30	1.05

【0221】

【表11】

実施例	表面被覆路面標示材料用着色材の特性								
	平均 粒子径 (μm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	明度 L*値 (-)	着色力 (%)	隠蔽力 (cm^2/g)	表面 活性度 (%)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	有機顔料 の脱離率 (%)
実施例24	0.147	23.6	68.37	146	440	0.99	229	2.74	4.6
" 25	0.503	13.5	65.92	134	419	1.04	231	2.49	3.4
" 26	0.406	21.3	28.85	127	1,810	1.36	267	2.73	4.1
" 27	0.187	20.5	69.81	135	828	0.88	258	1.96	2.9
" 28	0.615	7.8	67.62	157	642	0.81	253	1.95	3.2
" 29	0.380	14.7	68.59	143	651	0.92	252	2.18	2.7
" 30	0.257	16.0	68.70	135	1,455	0.97	236	2.57	5.9

【0222】

<路面標示用塗料(1種)>

実施例32～62、比較例5～10:

路面標示材料用着色材の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態

と同様にして路面標示用塗料（１種）を得た。

【 0 2 2 3 】

このときの製造条件を表 1 2 に、得られた路面標示用塗料（１種）の諸特性を表 1 3 に示す。

【 0 2 2 4 】

【表 12】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(1種)の製造			
	路面標示塗料用着色材			
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)
実施例32	実施例1	15.0	---	---
" 33	" 2	15.0	---	---
" 34	" 3	15.0	---	---
" 35	" 4	15.0	---	---
" 36	" 5	15.0	---	---
" 37	" 6	15.0	---	---
" 38	" 7	15.0	---	---
" 39	" 8	15.0	---	---
" 40	" 9	15.0	---	---
" 41	" 10	15.0	---	---
" 42	" 11	15.0	---	---
" 43	" 12	15.0	---	---
" 44	" 13	15.0	---	---
" 45	" 14	15.0	---	---
" 46	" 15	15.0	---	---
" 47	" 16	15.0	---	---
" 48	" 17	15.0	---	---
" 49	" 18	15.0	---	---
" 50	" 19	15.0	---	---
" 51	" 20	15.0	---	---
" 52	" 21	15.0	---	---
" 53	" 22	15.0	---	---
" 54	" 23	15.0	---	---
" 55	" 24	15.0	---	---
" 56	" 25	15.0	---	---
" 57	" 26	15.0	---	---
" 58	" 27	15.0	---	---
" 59	" 28	15.0	---	---
" 60	" 29	15.0	---	---
" 61	" 30	15.0	---	---
" 62	" 1	7.5	実施例5	7.5
比較例5	有機顔料Y-1	14.5	有機顔料R-2	0.5
" 6	有機顔料R-2	15.0	---	---
" 7	比較例1	15.0	---	---
" 8	" 2	15.0	---	---
" 9	" 3	15.0	---	---
" 10	" 4	15.0	---	---

【0225】

【表 13】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(1種)の特性					
	隠蔽率 (-)	耐アルカリ 性 (-)	耐摩耗性 (mg)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	耐老化性 ΔE^* 値 (-)	再帰 反射性 (-)
実施例32	0.96	4	313	3.41	1.92	4
" 33	0.86	5	334	3.20	1.95	3
" 34	0.91	5	308	2.95	1.91	4
" 35	0.83	5	322	3.62	1.88	3
" 36	0.84	5	325	3.48	1.90	3
" 37	0.85	5	328	3.43	1.85	---
" 38	0.96	5	340	3.51	2.17	---
" 39	0.97	5	271	2.88	1.56	4
" 40	0.87	4	287	2.98	1.59	3
" 41	0.91	5	279	2.79	1.50	4
" 42	0.82	5	262	2.69	1.41	3
" 43	0.85	5	277	2.92	1.44	---
" 44	0.84	4	298	2.75	1.38	3
" 45	0.97	5	295	3.22	1.77	3
" 46	0.90	4	320	3.44	1.91	3
" 47	0.92	5	298	3.13	1.63	4
" 48	0.97	5	315	3.39	1.90	4
" 49	0.92	4	324	3.40	1.89	---
" 50	0.84	5	318	3.42	1.88	3
" 51	0.83	4	309	3.18	1.71	3
" 52	0.82	5	263	2.65	1.33	---
" 53	0.96	5	277	3.27	1.94	---
" 54	0.92	5	320	3.31	1.62	4
" 55	0.84	5	248	3.49	1.85	3
" 56	0.85	5	242	3.41	1.87	3
" 57	0.96	5	239	3.47	2.14	---
" 58	0.92	5	229	2.68	1.44	4
" 59	0.87	4	210	2.65	1.40	3
" 60	0.92	5	243	3.39	1.60	4
" 61	0.97	5	199	3.26	1.79	4
" 62	0.91	4	330	3.50	1.93	4
比較例5	0.76	2	511	18.26	3.58	1
" 6	0.69	1	484	18.84	3.46	---
" 7	0.74	2	572	7.81	4.77	2
" 8	0.77	3	549	7.65	4.60	1
" 9	0.73	3	533	6.52	3.92	2
" 10	0.82	2	438	5.07	2.71	2

【0226】

<路面標示用塗料(2種)>

実施例63～93、比較例11～16：

路面標示材料用着色材の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして路面標示用塗料（２種）を得た。

【 0 2 2 7 】

このときの製造条件を表 1 4 に、得られた路面標示用塗料（２種）の諸特性を表 1 5 に示す。

【 0 2 2 8 】

【表 1 4】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(2種)の製造			
	路面標示塗料用着色材			
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)
実施例63	実施例1	15.0	---	---
" 64	" 2	15.0	---	---
" 65	" 3	15.0	---	---
" 66	" 4	15.0	---	---
" 67	" 5	15.0	---	---
" 68	" 6	15.0	---	---
" 69	" 7	15.0	---	---
" 70	" 8	15.0	---	---
" 71	" 9	15.0	---	---
" 72	" 10	15.0	---	---
" 73	" 11	15.0	---	---
" 74	" 12	15.0	---	---
" 75	" 13	15.0	---	---
" 76	" 14	15.0	---	---
" 77	" 15	15.0	---	---
" 78	" 16	15.0	---	---
" 79	" 17	15.0	---	---
" 80	" 18	15.0	---	---
" 81	" 19	15.0	---	---
" 82	" 20	15.0	---	---
" 83	" 21	15.0	---	---
" 84	" 22	15.0	---	---
" 85	" 23	15.0	---	---
" 86	" 24	15.0	---	---
" 87	" 25	15.0	---	---
" 88	" 26	15.0	---	---
" 89	" 27	15.0	---	---
" 90	" 28	15.0	---	---
" 91	" 29	15.0	---	---
" 92	" 30	15.0	---	---
" 93	" 1	7.5	実施例5	7.5
比較例11	有機顔料Y-1	14.5	有機顔料R-1	0.5
" 12	有機顔料B-1	15.0	---	---
" 13	比較例1	15.0	---	---
" 14	" 2	15.0	---	---
" 15	" 3	15.0	---	---
" 16	" 4	15.0	---	---

【0 2 2 9】

【表 15】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(2種)の特性					
	隠蔽率 (-)	耐アルカリ 性 (-)	耐摩耗性 (mg)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	耐老化性 ΔE^* 値 (-)	再帰 反射性 (-)
実施例63	0.97	4	275	3.36	1.90	4
" 64	0.86	5	297	3.15	1.94	4
" 65	0.92	5	268	2.91	1.89	4
" 66	0.84	5	281	3.58	1.85	3
" 67	0.85	5	284	3.44	1.89	3
" 68	0.85	5	288	3.40	1.82	---
" 69	0.97	5	294	3.47	2.14	---
" 70	0.98	5	233	2.83	1.54	4
" 71	0.88	4	238	2.96	1.56	4
" 72	0.91	5	237	2.75	1.47	4
" 73	0.83	5	228	2.65	1.38	4
" 74	0.85	5	236	2.88	1.41	---
" 75	0.85	4	247	2.72	1.35	3
" 76	0.98	5	240	3.20	1.75	3
" 77	0.91	4	280	3.41	1.88	3
" 78	0.93	5	261	3.09	1.60	4
" 79	0.98	5	280	3.34	1.88	4
" 80	0.92	4	295	3.36	1.86	---
" 81	0.85	5	287	3.37	1.85	3
" 82	0.83	4	298	3.15	1.69	4
" 83	0.83	5	233	3.60	1.30	---
" 84	0.97	5	241	3.41	1.91	---
" 85	0.92	5	294	3.27	1.60	4
" 86	0.84	5	197	3.45	1.84	4
" 87	0.86	5	197	3.38	1.86	3
" 88	0.97	5	195	3.42	2.13	---
" 89	0.92	5	190	2.62	1.41	4
" 90	0.88	4	188	2.60	1.39	4
" 91	0.93	5	210	3.35	1.59	4
" 92	0.98	5	172	3.20	1.77	4
" 93	0.92	4	316	3.45	1.92	4
比較例11	0.76	2	492	18.22	3.55	1
" 12	0.70	1	455	18.69	3.44	---
" 13	0.75	2	520	7.79	4.74	2
" 14	0.74	3	503	7.61	4.58	1
" 15	0.73	3	501	6.48	3.90	2
" 16	0.83	2	416	5.04	2.68	2

【0230】

<路面標示用塗料(3種)>

実施例94～124、比較例17～22:

路面標示材料用着色材の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして路面標示用塗料（３種）を得た。

【 0 2 3 1 】

このときの製造条件を表 1 6 に、得られた路面標示用塗料（３種）の諸特性を表 1 7 に示す。

【 0 2 3 2 】

【表 16】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(3種)の製造			
	路面標示塗料用着色材			
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)
実施例94	実施例1	5.0	---	---
" 95	" 2	5.0	---	---
" 96	" 3	5.0	---	---
" 97	" 4	5.0	---	---
" 98	" 5	5.0	---	---
" 99	" 6	5.0	---	---
" 100	" 7	5.0	---	---
" 101	" 8	5.0	---	---
" 102	" 9	5.0	---	---
" 103	" 10	5.0	---	---
" 104	" 11	5.0	---	---
" 105	" 12	5.0	---	---
" 106	" 13	5.0	---	---
" 107	" 14	5.0	---	---
" 108	" 15	5.0	---	---
" 109	" 16	5.0	---	---
" 110	" 17	5.0	---	---
" 111	" 18	5.0	---	---
" 112	" 19	5.0	---	---
" 113	" 20	5.0	---	---
" 114	" 21	5.0	---	---
" 115	" 22	5.0	---	---
" 116	" 23	5.0	---	---
" 117	" 24	5.0	---	---
" 118	" 25	5.0	---	---
" 119	" 26	5.0	---	---
" 120	" 27	5.0	---	---
" 121	" 28	5.0	---	---
" 122	" 29	5.0	---	---
" 123	" 30	5.0	---	---
" 124	" 1	2.5	実施例5	2.5
比較例17	有機顔料Y-1	4.9	有機顔料R-1	0.1
" 18	有機顔料B-1	5.0	---	---
" 19	比較例1	5.0	---	---
" 20	" 2	5.0	---	---
" 21	" 3	5.0	---	---
" 22	" 4	5.0	---	---

【0233】

【表 17】

実施例 及び 比較例	路面標示用塗料(3種)の特性				
	耐アルカリ 性 (-)	耐摩耗性 (mg)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	耐老化性 ΔE^* 値 (-)	再帰 反射性 (-)
実施例94	4	147	3.21	1.89	4
" 95	5	165	3.02	1.91	4
" 96	5	143	2.78	1.84	4
" 97	5	150	3.45	1.83	4
" 98	5	156	3.29	1.86	3
" 99	5	154	3.26	1.80	---
" 100	5	161	3.34	2.10	---
" 101	5	105	2.68	1.51	4
" 102	4	118	2.79	1.55	4
" 103	5	113	2.61	1.45	4
" 104	5	99	2.50	1.34	4
" 105	5	110	2.72	1.39	---
" 106	4	128	2.58	1.33	4
" 107	5	114	3.07	1.71	3
" 108	4	156	3.26	1.86	3
" 109	5	143	2.95	1.57	4
" 110	5	139	3.21	1.85	4
" 111	4	144	3.22	1.81	---
" 112	5	141	3.14	1.82	3
" 113	4	150	2.99	1.66	4
" 114	5	106	2.48	1.27	---
" 115	5	114	3.29	1.92	---
" 116	5	148	3.11	1.55	4
" 117	5	88	3.26	1.82	4
" 118	5	92	3.22	1.84	3
" 119	5	85	3.37	2.10	---
" 120	5	85	2.50	1.37	4
" 121	4	79	2.43	1.35	4
" 122	5	96	3.20	1.55	4
" 123	5	72	3.17	1.74	4
" 124	4	189	3.33	1.90	4
比較例17	2	221	18.06	3.52	1
" 18	1	214	18.65	3.41	---
" 19	2	245	7.64	4.71	2
" 20	3	234	7.87	4.55	1
" 21	3	226	6.36	3.92	2
" 22	2	196	5.02	2.66	2

【0234】

【発明の効果】

本発明に係る路面標示材料用着色材は、着色力、隠蔽力、耐光性及び耐熱性に優

れ、且つ、着色材表面の表面活性が抑制されており、しかも、無害であることから路面標示材料用着色材として好適である。

【 0 2 3 5 】

本発明に係る路面標示材料は、上記路面表示用着色材を着色材として用いていることにより、経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れた、環境汚染を配慮した路面標示材料として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、有害な元素を含有しないとともに、着色力、隠蔽力、耐光性及び耐熱性に優れ、且つ、着色材表面の表面活性が抑制された路面標示材料用着色材及び経時に伴う色相変化が抑制され、且つ、再帰反射性に優れた該着色材を配合してなる路面標示材料を提供する。

【解決手段】 酸化チタン、酸化亜鉛等の白色顔料又はシリカ、炭酸カルシウム等の体質顔料からなる無機粒子の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該糊剤被覆に有機顔料が付着している複合粒子粉末からなる路面標示材料用着色材である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 3 5 2 3
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 6 8 5 0
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月30日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 5 3 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 6 4 4 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 広島県広島市西区横川新町 7 番 1 号
 氏 名 戸田工業株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 0 年 4 月 1 7 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号
 氏 名 戸田工業株式会社